

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift
⑪ DE 2915217 C2

⑤① Int. Cl. 4:
C21C 1/08
B 22 D 1/00

②① Aktenzeich n: P 29 15 217.8-24
②② Anmeldetag: 14. 4. 79
④③ Offenlegungstag: 30. 10. 80
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 12. 3. 87

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
M. Busch GmbH & Co KG, 5780 Bestwig, DE

⑦④ Vertreter:
Schönwald, K., Dr.-Ing.; von Kreisler, A.,
Dipl.-Chem.; Fues, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Keller,
J., Dipl.-Chem.; Seltling, G., Dipl.-Ing.; Werner, H.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 5000 Köln

⑦② Erfinder:
Dobbener, Raymund, Dr. Dipl.-Chem., 4330 Mülheim,
DE

⑤⑥ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:
DE-OS 28 08 725

⑤④ Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperatur-Gußisenlegierung und deren Verwendung

DE 2915217 C2

DE 2915217 C2

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Graugußlegierung mit einer hohen Temperaturbeständigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß man einer geschmolzenen Graugußlegierung mit einem Gehalt von weniger als 0,2 Gew.-% Phosphor — bezogen auf den Eisengehalt — Chrom, Nickel, Kupfer und Molybdän in Form ihrer Metalle und/oder als Ferrolegierung einzeln oder im Gemisch in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-% — bezogen auf den Eisengehalt — und zusätzlich Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadin, Niob, Tantal und Wolfram in Form ihrer Metalle und/oder als Ferrolegierung einzeln oder im Gemisch in einer Menge von 0,02 bis 0,5 Gew.-% — bezogen auf die gesamte Schmelze — zusetzt und der Schmelze kurz vor dem Vergießen ein Aufstickungsmittel zufügt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß soviel Aufstickungsmittel zugefügt wird, daß 5 bis 50% der zugegebenen Carbonitridbildenden Elemente zu Nitrid umgesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß maximal 0,1 Gew.-% — bezogen auf die Eisenmenge — als Aufstickungsmittel zugeetzt werden.
4. Verwendung der nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 hergestellten Legierung für Teile, die einer hohen Temperaturbeanspruchung unterliegen.
5. Verwendung der nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 hergestellten Legierung für Teile, die einer hohen Temperaturwechselbeanspruchung unterliegen.
6. Verwendung der nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 hergestellten Legierung für Auspuffteile.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Hochtemperatur-Guß Eisenlegierung, die sich für eine lang anhaltende hohe Temperaturbeanspruchung bei Temperaturen zwischen 500° C und 1000° C eignet.

Unter Grauguß wird eine Eisen-Kohlenstoff-Legierung, deren Kohlenstoffgehalt überwiegend in Form von Graphitlamellen ausgeschieden ist, verstanden. Die Graphitlamellen weisen in ihrer Längsrichtung eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit auf, welche die ausgezeichnete Wärmeleitfähigkeit des gesamten Graugusses bewirkt. Grauguß wird daher als bevorzugter Werkstoff für Kokillen, Zylinderbüchsen, Ventillführungen und Auspuffteile eingesetzt. Er findet seine Anwendungsgrenze jedoch dann, wenn die Außenkühlung eine lang anhaltende durchgehende Erwärmung der gesamten Gußstückwandung bis in den Temperaturbereich des Perlitzerfalls nicht mehr verhindern kann. Dieser Fall tritt z. B. bei Auspuffkrümmern von Motoren mit einer hohen Abgastemperatur und geringer Außenkühlung auf. Nach der DE-OS 26 08 725 ist es bereits bekannt, eine Hochtemperatur-Guß Eisenlegierung herzustellen, indem einer Guß Eisenlegierung eine Hochtemperaturlegierung auf Nickelbasis zulegiert wird.

Diese bekannte Guß Eisenlegierung ist aber ebenfalls noch nicht in stande, all Anwendungsfälle zu decken, bei denen neben besonders häufigem Temperaturwechsel beispielsweise auch Spritzwasser von Umgebungstemperatur auf die erhitzten Metallteile einwirkt, wie

dies vor allem bei extrem angeordneten Auspuffkrümmern sowie bei Bremsscheiben und Bremsstrommeln häufig der Fall ist. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Werkstoff verfügbar zu machen, der den bisher bekannten in seiner Haltbarkeit eindeutig überlegen ist.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt bei einem Verfahren zur Herstellung einer Graugußlegierung mit einer hohen Temperaturbeständigkeit dadurch, daß man einer geschmolzenen Graugußlegierung mit einem Gehalt von weniger als 0,2 Gew.-% Phosphor — bezogen auf den Eisengehalt — zunächst Chrom, Nickel, Kupfer und Molybdän in Form ihrer Metalle und/oder als Ferrolegierung einzeln oder im Gemisch in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-% — bezogen auf den Eisengehalt — und anschließend Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadin, Niob, Tantal und Wolfram in Form ihrer Metalle und/oder als Ferrolegierung einzeln oder im Gemisch in einer Menge von 0,02 bis 0,5 Gew.-% — bezogen auf die Schmelze — zusetzt und der Schmelze kurz vor dem Vergießen ein Aufstickungsmittel zufügt.

Weitere Ausgestaltungen dieses Verfahrens ergeben sich aus den Unteransprüchen 2 und 3.

Das erfindungsgemäß hergestellte Gußeisen ist hervorragend als Material für solche Teile geeignet, die einer hohen Temperatur- bzw. Temperaturwechselbeanspruchung unterliegen, beispielsweise die oben genannten. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Gußeisenlegierung für Teile, die einer hohen Temperaturbeanspruchung bzw. einer hohen Temperaturwechselbeanspruchung unterliegen. Desgleichen ist die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Legierung für Auspuffteile Gegenstand der Erfindung.

Typisches Merkmal der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Legierung ist, daß sie im Gußzustand neben fein lamellarem Perlit, der bei hoher Temperaturbeanspruchung (z. B. im Bereich von 700 bis 800° C) teilweise zerfallen kann, noch zusätzliche, thermisch stabile, feine Carbonitridausscheidungen enthält. Carbonitrid ist definiert als Mischverbindung eines Carbides und eines Nitrides des gleichen Elementes, z. B. Niob-Carbonitrid NbC—NbN. Wegen der lückenlosen Mischbarkeit kann das Verhältnis von Carbid zu Nitrid in beliebig großen Bereichen zwischen reinem Carbid und reinem Nitrid schwanken. Die in Vielstofflegierungen auftretenden Carbonitride sind meist komplex zusammengesetzt, d. h. sie können mehrere der vorstehend genannten Metalle enthalten.

Die Entstehung von Carbonitriden kann in relativ einfacher Weise durch metallurgische Schmelze der Gußstücke erkannt werden. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde eine relativ einfache Methode gefunden, Carbonitride im Gußeisen möglichst fein zu verteilen und auf diese Art und Weise eine hohe Temperaturbeständigkeit erreicht. Dazu wird eine Gußeisenlegierungsschmelze, z. B. in der Güteklasse GG—25 nach DIN 1691, die einen niedrigen Phosphorgehalt, d. h. möglichst unter 0,2, vorzugsweise unter 0,15 Gew.-% Phosphor besitzt, zunächst mit Legierungskombinationenmetallen wie Chrom, Nickel, Kupfer, Molybdän sowohl einzeln oder auch im Gemisch von 0,1 bis zu 3 Gew.-%, z. B. mit 1% Ni, 0,5% Cr, 0,3% Mo und 0,25% Cu versetzt. Daraufhin wird dieser Legierung Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadin, Niob, Tantal und Wolfram einzeln oder in beliebigen Mischungen von ca. 0,02 bis 0,5 Gew.-% zugesetzt, eine alleinige Zugabe von Titan

ist jedoch für die später erzielten Eigenschaften der hergestellten Teile nicht so günstig. Anschließend wird der Legierungsschmelze ein Aufstickungsmittel zugefügt. Das kann z. B. geschehen, wenn das Eisen zum Gießen der Gußstücke aus dem Schmelz- oder Warmhalteofen in eine Pflanne abgestochen wird. Als Aufstickungsmittel werden die in der Stahlmetallurgie benutzten Materialien verwendet; hierzu gehören z. B. die stickstoffhaltigen Ferrolegierungen mit der Kurzbezeichnung FeCrN, FeMnN, FeMnVN sowie die Chemikalien auf Cyanamidbasis. Die Aufstickungsmittel werden in einer solchen Menge zugesetzt, daß die zugeführte Stickstoffmenge im Bereich von 5—50%, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 50 Gew.-% der für die Bildung von reinem Metallnitrid stöchiometrisch erforderlichen Menge liegt. Unter Metallnitrid werden hier die Nitride von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadin, Niob, Tantal und/oder Wolfram verstanden. Als höchster Absolutwert soll jedoch auch bei einem höheren Gehalt an Carbonitridbildenden Elementen eine Zugabemenge von 0,1 Gew.-% Stickstoff (bezogen auf das Eisengewicht) nicht überschritten werden. Ein hierdurch sich erreckender "Überschuß" an Carbonitridbildenden Elementen wirkt sich nicht störend sondern festigkeitssteigernd auf das Gußeisen aus.

Der exakte Aufstickungsgrad hängt von den Schmelzbedingungen, von den eingesetzten Aufstickungsmitteln, von den zugegebenen Carbonitridbildenden Elementen und von den Zugabemethoden ab. Das Optimum muß daher im jeweiligen Betrieb ermittelt werden. So reichen schon 5 bis 20% der stöchiometrisch erforderlichen Stickstoffmengen zur Erzielung feiner Carbonitridausscheidungen aus, vorzugsweise werden jedoch 20 bis 50% der erforderlichen Stickstoffmengen eingestellt. Es ist auch nicht auszuschließen, daß bei ungünstigen betrieblichen Bedingungen die oben angegebenen Mengen um ca. 50 bis 100% vergrößert werden müssen.

Die feinen Carbonitridausscheidungen sind gegen thermische Belastung im Bereich des Perlitzerfalls stabil, koagulieren nicht und verhindern dadurch einen übermäßigen Festigkeitsabfall. Die Bearbeitbarkeit des Eisens wird durch diese Art der Ausscheidung praktisch nicht verändert. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Hochtemperatur-Gußeisenlegierungen eignen sich besonders gut für solche Gußteile, die einerseits sehr hohen Dauertemperaturen, andererseits aber auch wechselnd hohen Temperaturen, wie z. B. Auspuffanlagen ausgesetzt sind. Der Legierungsgehalt gewährleistet auch nach längerer Belastungszeit, z. B. nach über 10 000 km Fahrstrecke eines PKW, noch eine ausreichende Festigkeit.